

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-051971

(43)Date of publication of application : 06.03.1987

(51)Int.Cl.

A23L 2/00
A23F 3/20
A23F 5/16
C12G 1/00
C12G 3/02
// A23L 1/238

(21)Application number : 60-191257

(71)Applicant : MORINAGA & CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1985

(72)Inventor : SUGIYAMA KENKICHI
MATSUI TADASHI
KOMIYA KEISUKE

(54) PRODUCTION OF DRINK OR SUCH PRESERVABLE FOR LONG PERIOD WITHOUT CAUSING PRECIPITATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled drink safely without deteriorating the taste of fruit drink, etc., by dispersing and dissolving protein in a solution of a drink, etc., containing polyphenols, bonding the protein with the polyphenols and removing the protein.

CONSTITUTION: A solution of a drink containing polyphenols (e.g. grape juice) is added with 0.5W10% protein (preferably lactoalbumin, etc.) based on the phenol, and the protein is dispersed and dissolved in the solution. After allowing the protein to form a bond with the polyphenols, the protein is precipitated e.g. by adjusting the pH of the solution to isoelectric point and the precipitate is removed to obtain the objective drink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-51971

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)3月6日
A 23 L 2/00		K-7235-4B	
A 23 F 3/20		6712-4B	
		6712-4B	
C 12 G 5/16		7236-4B	
		7236-4B	
		U-7236-4B	
// A 23 L 3/02	1 1 9	Z-2104-4B	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)
	1 0 4		

⑮ 発明の名称 長期保存しても沈澱が生じない飲料等の製造法

⑯ 特 願 昭60-191257

⑰ 出 願 昭60(1985)8月30日

⑱ 発 明 者	杉 山 謙 吉	横浜市戸塚区烏が丘25番地12
⑱ 発 明 者	松 井 廉	静岡県田方郡函南町大土肥177番地
⑱ 発 明 者	小 宮 啓 佑	三島市富田町12番地7
⑲ 出 願 人	森永製菓株式会社	東京都港区芝5丁目33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

長期保存しても沈澱が生じない飲料等の製造法

2. 特許請求の範囲

ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液に蛋白質を分散、溶解し、ポリフェノール類と蛋白質とを結合させた後、蛋白質を除去することを特徴とする長期保存しても沈澱が生じない飲料等の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

天然物の抽出液や搾汁、或いは発酵生産物などを長期間保存しておくとき濁りやおりなどの沈澱が生ずることがあり、これらの溶液を利用した製品で問題となることが多い。特に、果実飲料、紅茶、ビールなどの飲料や醬油などの調味料などの透明な溶液では、沈澱の発生が致命的欠陥となることが多い。

しかし、このような飲料等の溶液の沈澱は、長期間保存しなければ現れず、しかも冷やしたとき

生じやすいため、製造時に気付かず出荷し、消費者の手に渡った後で見つかることもあり、その解決が望まれている。

沈澱の原因物質として多糖類、蛋白質、テルペン類、有機酸塩、配糖体、複合ワックス類などが考えられるが、多くの場合ポリフェノール類が関与している。すなわち、ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液を長期間保存しておくときポリフェノール類が重合、結晶化或いは蛋白質等と結合し、沈澱を生ずると考えられる。

この発明は、ポリフェノール類を含有する溶液よりポリフェノール類を除去し、その含量を低減するものであり、これにより飲料等の溶液を長期間保存しても沈澱が生ぜず安定に保存できるものとするのに利用される。

従来の技術

ポリフェノール類を含有する原料よりポリフェノール類を除去するには、有機溶媒による抽出除去、吸着剤による吸着除去などの方法が行われている。

また、可溶性の蛋白質を溶液に溶かし、ポリフェノール類と結合させ、ポリフェノール類が沈殿するのを防ぐ方法も提案されている。

発明が解決しようとする問題点

ポリフェノール類を抽出するには、有機溶媒としてブチルアルコールなどの可溶性溶媒が使われるため、溶液状態の試料では処理できず、固体の試料で処理しなければならない。

従って、固体原料で処理した後、処理原料を用い抽出や搾汁或いは発酵することになり、他の有用成分も除かれるため処理しないものと比べ品質的に劣ったものとなった。その上、使用した有機溶媒が微量ながら残るため飲料などの食品に使用するには、安全衛生上問題がある場合が多いだけでなく、味、香りなどにも影響し風味の悪い食用に耐えないものとなった。

また、ポリフェノール類を吸着するには、吸着剤としてポリアミド樹脂などの合成吸着剤やアルミ族金属の酸化物や水酸化物などが用いられるが、食品衛生上望ましくないものが多い。その上、吸

その上、このようにして溶解したものは、長期間保存しておくときに変化が見られることがあり、時には結合しているポリフェノール類が蛋白質の架橋を促進するためか沈殿を促すこともあり、沈殿の完全な防止にはならなかった。

この発明は、このようなポリフェノール類を含有する飲料等の溶液よりポリフェノール類を除去しその含量を低減し、沈殿が生じないものとするを目的としており、しかも、味等の品質にほとんど影響を与えずに処理することを目的としている。

発明が解決しようとする問題点

この発明では、ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液に蛋白質を溶解、分散させ、ポリフェノール類と蛋白質とを結合させた後、蛋白質を除去することにより、長期間保存しても沈殿が生じない飲料等の溶液とするものである。

この発明のポリフェノール類を含有する飲料等の溶液とは、フラボノイド類などのポリフェノール類を含有する溶液を指し、例えば植物の果実、

溶剤を用いた場合ポリフェノール類のみならず他の有用成分も吸着され、品質的に問題となることが多い。特に、食品の場合風味の乏しいものとなる。

従って、望ましい品質のものを得るため吸着力の弱い吸着剤を用いたり、十分な量の吸着剤を用いずに処理したりして有用成分がある程度残るように処理することが考えられるが、この場合ポリフェノール類の除去が不十分で長期間の保存で濁りが生ずる心配がある。

可溶性蛋白質を溶液に溶かしポリフェノール類の沈殿を防止する方法は、例えばポリフェノール類含有物の十数%という多量の可溶性蛋白質を使用するため溶液の粘度などの品質に影響を与える。その上、食品に用いた場合、可溶性蛋白質の味が出て味覚のバランスを崩し、風味の悪いものとなった。

しかも、可溶性の蛋白質が沈殿しないようにpHを定められた範囲に保たねばならず、例えば酸味を有する飲料などに用いることができなかった。

葉、茎、樹皮、根等をそのまま或いは乾燥等の処理をして抽出或いは搾汁した溶液や発酵生産物などが用いられる。

すなわち、フラボン、フラボノール、フラバノン、フラバノール、カルコン、カテキン、アントシアニン、クロロゲン酸等のポリフェノール類を含有する天然物の抽出液や搾汁、又は発酵生産物などの溶液に利用できる。このような溶液として、例えばブドウ、ベリー類、西瓜、柑橘類、リンゴ等の果実や野菜を搾汁した果汁やウメ酒などのような抽出液、コーヒー、茶、紅茶、ハブ茶、甘茶、ココア、マテ、コカ、コーラ、ガラナ、クコ、キナ等の嗜好飲料や生薬の抽出液、ブドウ酒、ビール、醤油などの発酵生産物等多くのものがあり、また例えば果汁飲料や炭酸飲料などこれらのものを使用した製品にも利用できる。

ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液に溶解、分散させる蛋白質としてポリフェノール類と結合した後除去できる蛋白質が使用され、アルブミン、グロブリン、リン蛋白質、ムコ蛋白質等の

特開昭62-51971 (3)

可溶性の蛋白質が利用できる。

これらの可溶性の蛋白質は、ポリフェノール類と結合後、加熱、pHの調整などの簡単な処理により飲料等の溶液より容易に除去できるものが良く、このようなものとしてラクトアルブミン、卵白、カゼインなどが入手の容易さ、価格、安全衛生などからみても望ましい。なお、例えば酸カゼインなどのように不溶性の蛋白質でも微粉末として飲料等の溶液に分散し、ポリフェノール類と結合して除去できるものなら使用可能である。

ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液に溶解、分散する蛋白質の量は、ポリフェノール類の種類や量、使用する蛋白質の種類などにより異なるため一概に定められないが、通常0.5～1.0%位で効果が認められる。

蛋白質を溶解、分散するには、ホモミキサー等で攪拌し、ダマなどが生じないようにし、均一に混ざるようにする。

ポリフェノール類と蛋白質を結合させるには、室温で5～50分ぐらい放置するだけで十分であ

る。この際、ポリフェノール類が多く結合した蛋白質は、不溶化し、沈殿するが、まだポリフェノール類と結合していない蛋白質も共沈するおそれがあるので、時々攪拌するのが望ましい。

ポリフェノール類と結合した蛋白質或いはポリフェノール類と結合しない過剰の蛋白質は、溶液のpHを調整し蛋白質の等電点とするか、加熱変性するなどして沈殿させ、除去する。

この際、例えば多糖類などの白濁、沈殿の原因となるポリフェノール類以外の物質も沈殿するように、或いは蛋白質の除去を完全なものとするようになるべく低い温度で沈殿させるのが望ましい。

このようにして生じた沈殿は、遠心分離、戸過など公知の方法で除去し、溶液に沈殿が残らないようにする。この際、セライトなどの戸過助剤等を用い蛋白質の除去を完全なものとするのも望ましい。

作用

ポリフェノール類と蛋白質が共存すると蛋白質とポリフェノール類は結合し、蛋白質に結合する

ポリフェノール類が多くなると沈殿する。

また、蛋白質は、pHを調整して等電点とする、或いは加熱して熱変性を起させるなどして不溶化することができる。

この発明は、これらの性質を利用したものであり、ポリフェノール類を含有する飲料等の溶液に蛋白質を溶解、分散させ暫時放置することにより蛋白質とポリフェノール類を結合させ、次いでpHの調整、加熱変性などにより蛋白質を沈殿させ戸過、遠心分離などで除去している。

これにより蛋白質(ポリフェノール類と結合したもの及び過剰に溶解、分散したポリフェノール類と結合していないもの)はほとんど完全に除かれ、それと同時にポリフェノール類も除去される。

従って、ポリフェノール含量が低減し、長期間保存しても白濁等の沈殿が生じない保存安定性の良好なものが得られる。

発明の効果

この発明を実施することにより、例えば実施例の1～5などにもみられるように、ポリフェノール

類含量が低減し、長期間保存しても白濁などの沈殿が生じないものとなった。

また、例えば樹脂による処理では低減するテオブロミンやカフェインのように味覚に関係する成分がほとんど除去されずに残るため、味の良好なものが得られる。

更に、例えば実施例の6～8にみられるように溶解、分散する蛋白質の量と除去されるポリフェノールの量が比例するので、使用する蛋白質の量を調節し、白濁は生じないが味に影響する程度の微量のポリフェノール類を残し、味覚が単純となるのを防ぐことも可能である。

なお、ポリフェノール類の除去に使用した蛋白質はほとんど除去することができ、残存量は僅く微量のため味や粘度などの性質に悪影響を及ぼすことがない。その上、処理後に酸やアルカリを加え任意のpHとすることが可能であり、酸味のある果実飲料などにも利用できる。

しかも、有機溶媒や有害な化合物などを用いず食用にも使用可能な蛋白質を使用することにより

特開昭62-51971 (4)

安全衛生面でも安心して使用できるものとなる。

実施例

次に、実施例につき説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～5

コーラ豆粉末1.4kgを60%エタノール水溶液の1ℓに浸漬し、60℃に約2時間保持して抽出を行った後ろ布を用いて不溶物を除き、約750mlのコーラ抽出液を得た。

このコーラ抽出液は、微い褐色の透明溶液で、ポリフェノール類などによる500nmの吸光度は13.26であった。また、カフェイン及びテオブロミンの含量は、980mg%及び27mg%であった。

なお、このコーラ抽出液を0～5℃の冷蔵庫に保管しておくとも1～3日で白く濁って沈殿が生じた。

次に、このコーラ抽出液よりポリフェノール類を除去した。

コーラ抽出液100mlに、第1表の実施例1～

5に示すような種々の蛋白質3.5gを各々別々に加え、ホモミキサーで混合、攪拌して溶解、分散した。

第1表 実施例1～5の結果(後記の比較例を含む)

	処理使用蛋白質	500nm吸光度	テオブロミン含量 mg%	カフェイン含量 mg%
コーラ抽出液	—	13.26	27	980
実施例1	酪カゼイン	0.85	25	947
実施例2	レンネットカゼイン	2.49	28	948
実施例3	ラクトアルブミン	3.64	26	970
実施例4	カゼインカルシウム	6.26	26	975
実施例5	カゼインナトリウム	1.09	26	980
比較例	(ポリステレン樹脂)	2.59	0.6	92

次いで、時々ホモミキサーで攪拌しながら室温に約30分間放置して、ポリフェノール類と蛋白質を結合させた。

次いで、クエン酸を加え、使用した各蛋白質の等電点(実施例1、2及び4、5でpH4.6、実施例3でpH5.2)となるようにpHを調整した後、-10～-15℃の冷蔵庫に1.5～2時間放置してポリフェノール類と結合した蛋白質及び過

剰の蛋白質の沈殿を生じさせた。

次いで、0.45μmメンブランフィルター(東洋紙製、T-2)にセライトを約5mm敷きつけたフィルターを用い1～2kg/cm²の圧力を加えながらろ過し、ポリフェノール類含量を低減したコーラ抽出液とした。

これらのポリフェノール類含量を低減したコーラ抽出液は、処理前の抽出液に比べ色が薄く、淡褐色～黄色の透明の溶液であった。また、500nmの吸光度、テオブロミン及びカフェインの含量は第1表のようになり、処理前の抽出液に比べ500nmの吸光度が減少しポリフェノール類が除去されたことを示している。また、味覚に関するテオブロミンやカフェインの含量は、処理前とほとんど変わらず、コーラの風味を有するものであった。

なお、これらのポリフェノール含量を低減したコーラ抽出液の蛋白質含量は、いずれも25mg%以下であり、残存する蛋白質はほとんどなかった。しかも、0～5℃の冷蔵庫に長期間(6か月以

上)保存しても白濁などの沈殿が生じなかった。比較例

ポリステレン樹脂(三菱化成製、SP206)を50%アルコール水溶液に懸濁させて内径10mm、長さ90cmのガラス管に充填して調整した処理カラムに実施例1～5と同様に処理して得た処理前のコーラ抽出液10ℓを通してポリフェノール類の吸着処理を行い、ポリフェノール類含量を低減したコーラ抽出液を得た。

この処理したコーラ抽出液の500nmの吸光度、テオブロミン及びカフェインの含量は、第1表(比較例)に示す通りであった。

すなわち、この樹脂で処理したことによりポリフェノール類含量が低減したが、同時に味覚に関するテオブロミンやカフェインの含量も低減し、コーラの特徴ある味が失われた。

実施例6～8

実施例1～5に使用した処理前のコーラ抽出液と同じ抽出液100mlに第2表に示す量のカゼインナトリウムを加えホモミキサーで攪拌して溶解、

分散させた。

第2表 実施例6～8の結果

	カゼインナトリウム の使用量 g	500nm 吸光度	テオブロミン 含量 ㎎%	カフェイン含量 ㎎%
コーラ抽出液	—	13.26	27	980
実施例6	1.6	6.87	26	931
実施例7	3.2	1.17	26	894
実施例8	6.4	0.86	27	881

次いで、時々ホモミキサーで攪拌しながらおよそ15分間室温に放置してポリフェノール類とカゼインの結合を行わせた後、含水クエン酸を加えpH 4.6とし、 $-10 \sim -15^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に2時間放置し、沈澱を生じさせた。

次いで、実施例1～5と同様に濾過助剤としてセライトを用いたメンブランフィルターで加圧濾過してポリフェノール類を低減したコーラ抽出液を得た。

このポリフェノール類含量を低減したコーラ抽出液は、処理前の抽出液に比べ色が薄く、薄い褐色～黄色の透明溶液であり、良好なコーラの味が

の冷蔵庫に2時間放置してポリフェノール類と結合しない過剰に加えたアルブミンを沈澱させた。

次いで、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターにセライトを濾過助剤として用い沈澱が生じたコーラ抽出液を濾過し、明るい黄色をした透明なコーラ抽出液を得た。このポリフェノール類含量を低減したコーラ抽出液の蛋白質含量は、25㎎%以下であった。

また、 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に長期間保存しても白濁が生じなかった。

実施例10

実施例9に使用したコーラ抽出液と同じ抽出液740mlにホエーアルブミン25gを加えホモミキサーで攪拌し、溶解、分散させた。次いで、時々攪拌しながら室温に30分間放置し、ポリフェノール類と結合を行わせた。次に、密封容器に移し、 80°C で約10分間保ち、ラクトアルブミンを沈澱させた。

次いで、セライトを濾過助剤とし $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターで加圧濾過し、黄色の透明な

特開昭62-51971 (5)

し、長期間冷蔵庫($0 \sim 5^{\circ}\text{C}$)に保存しても白濁が生じなかった。

なお、この処理したコーラ抽出液の500nmの吸光度、テオブロミン及びカフェインの含量は第2表の通りである。

実施例9

コーラ豆粉末1.4kgに40%エチルアルコール水溶液を1ℓ加え、 60°C に2時間保って抽出を行った後不溶性残渣を濾過して取り除き、740mlのコーラ抽出液を得た。

このコーラ抽出液は、濃い褐色をした透明な溶液であるが、 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に保存しておくとき白く濁り沈澱が生じた。

このコーラ抽出液(740ml)に卵アルブミン25gを加え、ホモミキサーで攪拌して溶解、分散し、時々攪拌しながら室温に25分間放置した。

この間、ポリフェノール類と蛋白質が結合し、沈澱が生じた。

次いで、含水クエン酸8.5gを加えアルブミンの等電点であるpH 5.2とし、 $-10 \sim -15^{\circ}\text{C}$

溶液を得た。このポリフェノール類を除去したコーラ抽出液は、 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の冷蔵庫に長期間保存しても白濁などの沈澱が生じなかった。

実施例11

紅茶の葉300gに 95°C の熱水2.6ℓを加え、 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ に30分間保った後ナイロン布を用いて濾過し、濾液を更に遠心分離して濃い褐色で透明な紅茶抽出液を2.1ℓ得た。

この紅茶抽出液のポリフェノール類含量を高速液体クロマトグラフィーで測定したところ163㎎%であった。また、冷蔵庫($0 \sim 5^{\circ}\text{C}$)に放置しておくとき翌日には沈澱が生じ白く濁った。

この紅茶の抽出液2.1ℓに酸カゼイン48g及びカゼインカルシウム28gを加え、ホモミキサーで攪拌して溶解、分散させた。次に、時々攪拌しながら室温に約30分間放置してポリフェノール類とカゼインを結合させた後、クエン酸4gを加えpH 4.6とした。

次いで、冷蔵庫($0 \sim 5^{\circ}\text{C}$)に約2時間放置し、沈澱を生じさせた後、セライトを濾過助剤としメ

特開昭62-51971 (6)

ンブランフィルターで加圧濾過してポリフェノール類含量を低減した紅茶抽出液を得た。

このポリフェノール類含量を低減した紅茶抽出液は、淡黄色をしているが紅茶の味と香りを有していた。また、高速液体クロマトグラフィーで測定したポリフェノール類含量は処理前のおよそ9分の1の18%であった。

また、冷蔵庫に長期間保存しておいても沈殿が生じなかった。

実施例12

市販のビン詰ビール720mlにカゼインナトリウム12gを加えホモミキサーで攪拌して溶解、分散させ、室温に20分間放置した後クエン酸でpH4.6に調整した。

次いで、0~5°Cの冷蔵庫に2時間放置した後セライトを濾過助剤としたメンブランフィルターで加圧濾過し、ポリフェノール類を除去したビールを得た。

なお、処理前のビールの500nmの吸光度は0.105であったが、この処理したビールは0.0

58となった。

実施例13

高速液体クロマトグラフィーで測定したポリフェノール含量が245%であるブドウ果汁(キャンベル種、Bx.12.7°、酸度7.4、pH3.3)1ℓに27gの酸カゼインを加え、15分間攪拌して溶解、分散させると同時にポリフェノール類との結合を行わせた。次に、クエン酸ナトリウムを用いてpH4.6に調整した後0~5°Cの冷蔵庫に12時間放置して沈殿を生じさせた。

次いで、セライトを濾過助剤とし、0.45μmメンブランフィルターで加圧濾過して沈殿を除去し、透明なポリフェノール含量を低減したブドウ果汁を得た。この処理したブドウ果汁のポリフェノール類含量は、23%であった。

特許出願人 森永製菓株式会社